



TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DE CO₂ EM DIMETIL CARBONATO: UM ESTUDO CATALÍTICO DE LÍQUIDOS IÔNICOS

Michele O. Vieira¹; Sandra Einloft¹

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais - PUCRS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
PGETEMA
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

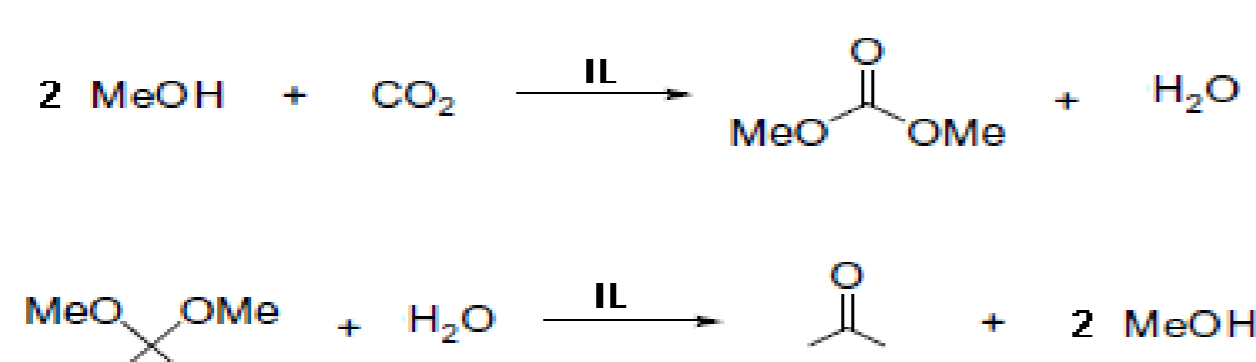
Introdução

O dióxido de carbono (CO₂) se destaca como um dos principais gases de efeito estufa na atmosfera e, portanto, o principal responsável para o aquecimento global¹⁻³. A conversão de CO₂ visa agregar valor ao comercial de um gás inerte⁴.

Líquidos iônicos (LIs) têm sido amplamente promovidos como solventes verdes e atraem atenção para aplicações em vários campos da química⁵. O dimetil carbonato (DMC) é a menor molécula desta família e desperta interesse científico por ser uma alternativa segura, não corrosivo e ambientalmente aceitável para processos de metilação e carbonilação⁶.

Estudos realizados por Eta *et al.* (2011) relataram a utilização de líquidos iônicos em síntese de carbonato a partir de metanol e CO₂. Esta via de síntese é uma alternativa atraente pois utiliza uma pressão muito menor frente das outras vias, não utiliza fosgênio e ainda existe a possibilidade de utilização CO₂ vindo de fontes de captura.

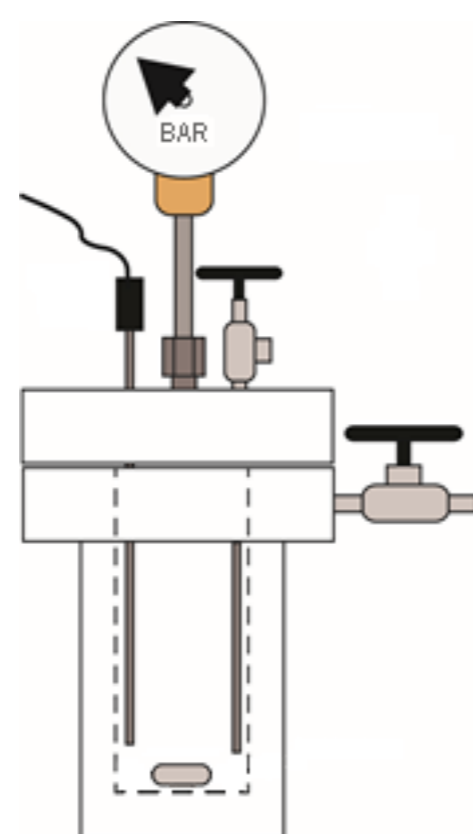
Assim, os LIs atuam como um catalisador na reação direta com metanol e CO₂. O uso de um agente secante (DMP) é fundamental para transpor a barreira termodinâmica desfavoráveis da síntese⁶.



Metodologia

A síntese dos líquidos iônicos foi realizada segundo procedimento descrito em literatura^{5,7}. A caracterização foi realizada por FTIR e ¹H-RMN.

- Reator de aço inox de 120 cm³;
- Agitação magnética;
- 25 mmol de 2,2-dimetoxipropano
- 250 mmol de metanol;
- 2 mmol de líquido iônico.



- [bmim][Cl]
- [bmim][BF₄]
- [bmim][PF₆]
- [bmim][NTf₂]
- [bpy][Cl]
- [bpy][BF₄]
- [bpy][PF₆]
- [bpy][NTf₂]

Para resultados de conversão e seletividade, foi separado o catalisador do restante dos componentes por pressão reduzida e depois analisado em CG-FID.

Resultados

Foi utilizado o líquido iônico [bmim][BF₄] para os testes de temperatura ideal de síntese. Os resultados podem ser vistos na Tabela 1. O aumento da temperatura eleva significativamente a conversão de metanol sem apresentar diferença em relação a seletividade, isso é uma tendência natural já que com uma maior temperatura há mais energia molecular para eventuais combinações.

Tabela 1: Influência da temperatura de reação (24 h e 40 bar)

Entrada	LI	Temperatura (°C)	% Conversão	% Seletividade
1	[bmim][BF ₄]	140 °C	4,3	82
2	[bmim][BF ₄]	175 °C	7,4	81

Foi testado diferentes tempos de reação. Para isto, foi usado o LI [bmim][BF₄] e os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Influência do tempo de reação (175 °C e 40 bar)

Entrada	LI	Tempo (h)	% Conversão	% Seletividade
3	[bmim][BF ₄]	12	3,2	52
2	[bmim][BF ₄]	24	7,4	81
4	[bmim][BF ₄]	48	6,0	69

Com as variações do tempo da reação se pode perceber que existe um aumento significativo do rendimento entre 12 h e 24 h, mas praticamente nulo quando o tempo aumentou para 48 horas. A seletividade de DMC diminui com o aumento do tempo de reação.

Os dois cátions testados, imidazólio e piridínico, não mostram grandes diferenças na conversão de metanol. Em relação a seletividade de DMC, percebemos que o cátion imidazólio é mais promissor, alcançando um resultado de 81 % para [bmim][BF₄], de acordo com dados da Tabela 3.

Tabela 3: Comparação entre diferentes LIs (175 °C, 24 h e 40 bar)

Entrada	LI	% Conversão	% Seletividade
5	[bmim][Cl]	7,5	53
2	[bmim][BF ₄]	7,4	81
6	[bmim][PF ₆]	7,2	47
7	[bmim][Tf ₂ N]	6,9	39
8	[bpy][Cl]	7,7	53
9	[bpy][BF ₄]	7,5	61
10	[bpy][PF ₆]	7,6	41
11	[bpy][Tf ₂ N]	7,4	35

% Seletividade	% Seletividade
[bmim ⁺] > [bpy ⁺]	[BF ₄ ⁻] > [Cl ⁻] > [PF ₆ ⁻] > [NTf ₂ ⁻]
<u>Basicidade</u>	<u>Nucleofilidade</u> <u>Acidez</u> <u>Tamanho do ânion</u> <u>Hidrofilicidade</u>

Conclusão

Os resultados deste estudo demonstram que a melhor condição de síntese do DMC é por 24 h, 175 °C a 40 bar de pressão. A comparação entre os cátions [bmim⁺] e [bpy⁺] confirmou melhor potencial de seletividade para o cation imidazólio, assim como a comparação entre os ânions demonstrou obedecer para ambos os cations a mesma ordem de seletividade: [BF₄⁻] > [Cl⁻] > [PF₆⁻] > [NTf₂⁻].

Referencias

- 1 - EPA – United States Environmental Protection Agency, 2014.
- 2 - HERZOG, H.; SZULCZEWSKI, M.; MACMINN, C.; JUANES, R. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v. 109, p. 5185-5189, 2012.
- 3 - IPCC – INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Special Report. Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation, 2011.
- 4 - SAKAKURA, T.; CHOI, J.; YASUDA, H. Chemical Reviews, v. 107, p. 2365-2387, 2006.
- 5 - SUAREZ, P. A. Z.; EINLOFT, S. M. O.; DULLIUS, J. E. L.; SOUZA, R. F.; DUPONT, J. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie biologique, v. 95, n. 7, p. 1626-1639, 1998.
- 6 - ETA, V.; ARVELA, P. M.; SALMINEN, E.; SALMI, T.; MURZIN, D. Y. Catalysis Letters, v. 141, p. 1254-1261, 2011.
- 7 - EINLOFT, S.. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais). UFRGS. Porto Alegre. 1993. 128p

Agradecimentos

